UNIVERSITE CADI AYYAD
FACULTE DES SCIENCES
SEMLALIA MARRAKECH

DEPARTEMENT DE CHIMIE
Année : 2009/2010

S2 - FILIERES SMC /SMP
***1er Contrôle* de Chimie Générale II**

Exercice I

L'ammoniac NH_3 subit une réaction de décomposition thermique (supposée totale) en phase gazeuse pour donner du dihydrogène et du diazote selon la réaction :

$$2\ NH_3(g) \longrightarrow N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g)$$

1- Sachant qu'à T_1 = 298 K, l'enthalpie standard de formation de l'ammoniac gazeux est de – 46,1 $kJ.mol^{-1}$, calculer pour la réaction considérée :

a- l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°_{(298\ K)}$,

b- l'énergie interne standard de réaction $\Delta_r U°_{(298\ K)}$,

c- l'entropie standard de réaction $\Delta_r S°_{(298\ K)}$,

2- La réaction est réalisée à T_2 = 598 K avec une enthalpie standard de réaction $\Delta_r H°_{(598\ K)}$ = 106 $kJ.mol^{-1}$.

a- Calculer la capacité calorifique molaire à pression constante c_p de NH_3 (g) (supposée indépendante de la température).

b- Calculer l'entropie standard de réaction $\Delta_r S°_{(598\ K)}$ à T_2 = 598 K.

3- A l'aide des résultats obtenus, discuter la spontanéité de la réaction aux deux températures T_1 et T_2 sous une pression égale à 1 bar.

Données :

- Constante des gaz parfaits : R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$,

Entropies molaires standard à 298 K (en $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

$S^o_{(NH_3,g)} = 192,3$ $S^o_{(N2,g)} = 191,5$ $S^o_{(H_2,g)} = 130,6$

Capacités calorifiques molaires (en $J.mol^{-1}.K^{-1}$)

$c_{p(N_2,g)} = 29,1$ $c_{p(H_2,g)} = 28,9$

Exercice II

On réalise, à 25°C et à volume constant, la combustion de 0,017 mol de tétraméthylsilane (TMS) liquide, de formule $Si(CH_3)_4$, dans un excès de dioxygène dans une bombe calorimétrique. La valeur en eau μ du calorimètre vaut 3623,4 g et la variation de température relevée est de 4,43°C.

1- Ecrire la réaction de combustion du TMS liquide sachant qu'elle produit du dioxyde de silicium SiO_2 (s) en plus de CO_2 (g) et H_2O (liq).

2- En négligeant la quantité de chaleur absorbées par les produits de la réaction, déterminer la chaleur de combustion Q_v produite par la réaction.

3- En déduire l'énergie interne standard $\Delta_c U°_{(298\ K)}$ et l'enthalpie standard $\Delta_c H°_{(298\ K)}$ de combustion du TMS liquide à 298 K.

4- Déterminer l'enthalpie standard de formation $\Delta_f H°_{(298\ K)}$ du TMS liquide.

5- A partir de la réaction de combustion du TMS liquide à 298 K et en utilisant les enthalpies de changement d'état nécessaires, établir un cycle permettant de déterminer l'enthalpie de la liaison Si-C. Calculer sa valeur.

Données :

- Constante des gaz parfaits : R = 8,314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$,

- Capacité calorifique massique de l'eau : c = 4,18 $J.g^{-1}.K^{-1}$,

- Enthalpies standard de formation à 298 K (en $J.mol^{-1}$)

$\Delta_f H^o_{(CO_2,g)} = -393{,}5$ $\quad$ $\Delta_f H^o_{(H_2O,liq)} = -285{,}8$ $\quad$ $\Delta_f H^o_{(SiO_2,s)} = -909{,}06$

- Enthalpies de liaison (en $kJ.mol^{-1}$) :

$\Delta_\ell H^o_{(C=O)} = -798$ $\quad$ $\Delta_\ell H^o_{(O-H)} = -463$ $\quad$ $\Delta_\ell H^o_{(C-H)} = -414$ $\quad$ $\Delta_\ell H^o_{(O=O)} = -498$

$\Delta_\ell H^o_{(Si=O)} = -796$

- Enthalpie standard de vaporisation du TMS :

$$\Delta_{vap} H^o_{(TMS,298K)} = 24{,}48\ kJ.mol^{-1}$$

- Enthalpie standard de sublimation de SiO_2 à 298 K :

$$\Delta_{sub} H^o_{(SiO_2,298K)} = 216\ kJ.mol^{-1}$$

- Enthalpie standard de vaporisation de l'eau à 298 K :

$$\Delta_{vap} H^o_{(H_2O,298K)} = 44{,}37\ kJ.mol^{-1}$$

- Formule semi-développée du TMS :

```
         CH3
          |
  CH3 — Si — CH3
          |
         CH3
```

Corrigé du 1er Contrôle de Chimie générale - 2009 / 2010

Exercice I

$$2\ NH_3(g) \longrightarrow N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g)$$

1- a-

$$\Delta_r H^o_{(298K)} = \Delta_f H^o_{(N_2,g,298K)} + 3\Delta_f H^o_{(H_2,g,298K)} - 2\Delta_f H^o_{(NH_3,g,298K)} = -2\Delta_f H^o_{(NH_3,g,298K)}$$

$$\Delta_r H^o_{(298K)} = 92{,}2\ kJ.mol^{-1}$$

b- $\Delta_r U^o_{(298K)} = \Delta_r H^o_{(298K)} - RT(\Delta_r \nu)_{gaz}$ avec $(\Delta_r \nu)_{gaz} = 2$

$$\Delta_r U^o_{(298K)} = 89{,}72\ kJ.mol^{-1}$$

c- $\Delta_r S^o_{(298K)} = S^o_{(N_2,g,298K)} + 3S^o_{(H_2,g,298K)} - 2S^o_{(NH_3,g,298K)} = -2\Delta_f H^o_{(NH_3,g,298K)}$

$$\Delta_r S^o_{(298K)} = 198{,}7\ J.mol^{-1}.K^{-1}$$

2- a-

à 298 K: $2\ NH_3(g) \xrightarrow{\Delta_r H^o_{(298K)}} N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g)$

$\int_{298}^{598} 2c_{p(NH_3,g)}dT$; $\int_{298}^{598} c_{p(N_2,g)}dT$; $3\int_{298}^{598} c_{p(H_2,g)}dT$

à 598 K: $2\ NH_3(g) \xrightarrow[\Delta_r H^o_{(598K)}]{} N_2\ (g) + 3\ H_2\ (g)$

$$\Delta_r H^o_{(598K)} = \Delta_r H^o_{(298K)} + \int_{298}^{598} \left[c_{p(N_2,g)} + 3c_{p(H_2,g)} - 2c_{p(NH_3,g)}\right] dT$$

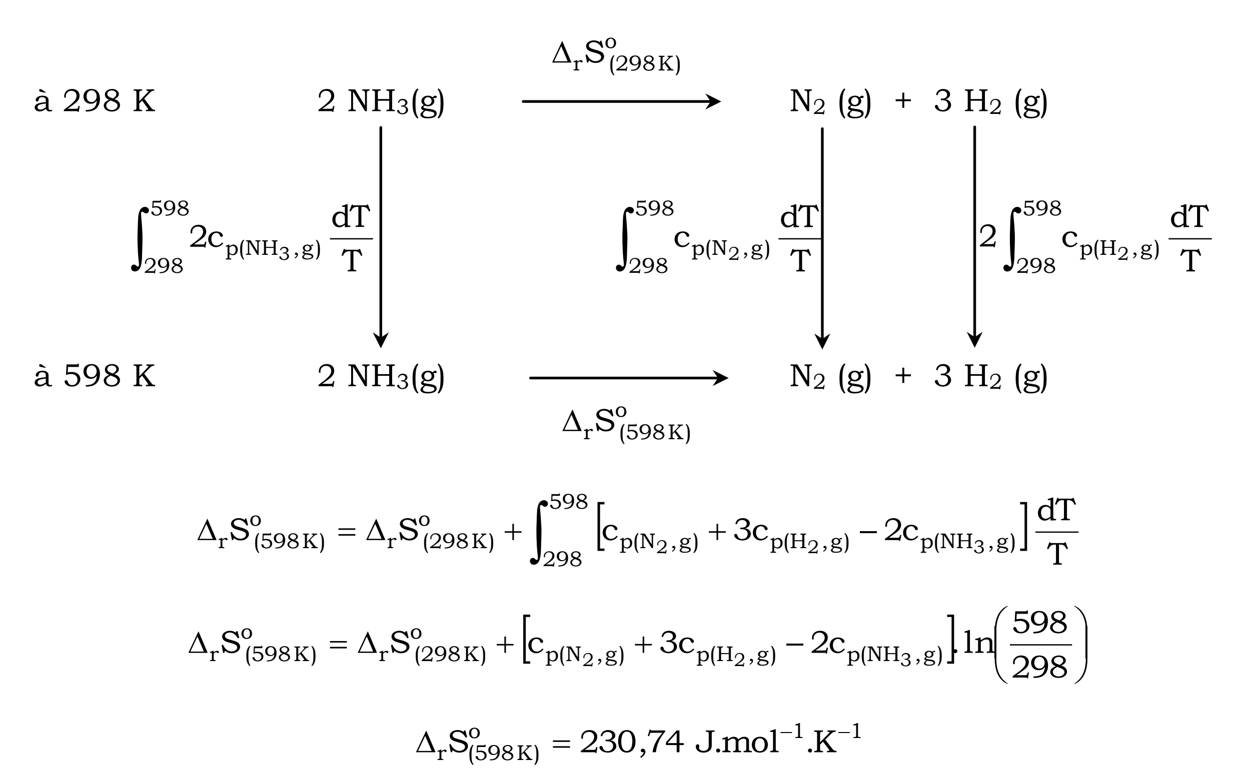
Les capacités calorifiques sont constantes :

$$\Delta_r H^o_{(598K)} = \Delta_r H^o_{(298K)} + \left[c_{p(N_2,g)} + 3c_{p(H_2,g)} - 2c_{p(NH_3,g)}\right](598 - 298)$$

$$c_{p(NH_3,g)} = \frac{1}{2}\frac{\Delta_r H^o_{(298K)} - \Delta_r H^o_{(598K)}}{598 - 298} + \frac{1}{2}(c_{p(N_2,g)} + 3c_{p(H_2,g)})$$

$$c_{p(NH_3,g)} = 34{,}9\ J.mol^{-1}.K^{-1}$$

b- En utilisant identique au précédent,



$$\Delta_r S^o_{(598K)} = \Delta_r S^o_{(298K)} + \int_{298}^{598} \left[c_{p(N_2,g)} + 3c_{p(H_2,g)} - 2c_{p(NH_3,g)}\right] \frac{dT}{T}$$

$$\Delta_r S^o_{(598K)} = \Delta_r S^o_{(298K)} + \left[c_{p(N_2,g)} + 3c_{p(H_2,g)} - 2c_{p(NH_3,g)}\right] \ln\left(\frac{598}{298}\right)$$

$$\Delta_r S^o_{(598K)} = 230{,}74\ J.mol^{-1}.K^{-1}$$

3- La condition de spontanéité d'après le deuxième principe : $dS > \frac{\delta Q}{T}$ ou bien $\Delta S > \int \frac{\delta Q}{T}$. Pour une réaction chimique s'opérant sous la pression standard P° = 1 bat et à une température constante de T, la condition de spontanéité devient $\Delta S^o_{(T)} > \frac{\Delta H^o_{(T)}}{T}$ ou bien $\Delta_r S^o_{(T)} - \frac{\Delta_r H^o_{(T)}}{T} > 0$.

A T = 298 K, $\Delta_r S^o_{(298K)} = 198{,}7\ J.mol^{-1}.K^{-1}$ et $\Delta_r H^o_{(298K)} = 92{,}2\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta_r S^o_{298K} - \frac{\Delta_r H^o_{298K}}{298} = 198{,}7 - \frac{92{,}2.10^3}{298} = -110{,}69\ J.mol^{-1}.K^{-1} < 0$. La réaction n'est pas spontanée à 298 K et sous 1 bar.

A T = 598 K, $\Delta_r S^o_{(598K)} = 230{,}74\ J.mol^{-1}.K^{-1}$ et $\Delta_r H^o_{(598K)} = 106\ kJ.mol^{-1}$

$\Delta_r S^o_{298K} - \frac{\Delta_r H^o_{298K}}{298} = 230{,}74 - \frac{106.10^3}{598} = 53{,}48\ J.mol^{-1}.K^{-1} > 0$. La réaction est spontanée à 598 K et sous 1 bar.

__Remarque :__ On peut raisonner avec $\Delta_r G^o_{(T)}$. La réaction est spontanée sous 1 bar et à la température T si $\Delta_r G^o_{(T)} < 0$. On le vérifie en l'explicitant :

$\Delta_r G^o_{(298K)} = \Delta_r H^o_{(298K)} - 298.\Delta_r S^o_{(298K)} = 32{,}98\ kJ.mol^{-1} > 0$ non spontanée

$\Delta_r G^o_{(598K)} = \Delta_r H^o_{(598K)} - 598.\Delta_r S^o_{(598K)} = -31{,}98\ kJ.mol^{-1} < 0.$ spontanée.

Exercice II

1- La réaction de combustion du TMS s'écrit :

$$Si(CH_3)_4 \text{ (liq)} + 8\ O_2 \text{ (g)} \longrightarrow SiO_2 \text{ (g)} + 4\ CO_2 \text{ (g)} + 6\ H_2O\text{(liq)}$$

2- Le calorimètre est isolé, la chaleur fournie par la réaction est reçue par le calorimètre :

$$Q_{réaction} + Q_{calorimètre} = 0$$

$$Q_{calorimètre} = C_{calorimètre}.\Delta T$$

ou bien $$Q_{calorimètre} = (mc)_{calorimètre}.\Delta T$$

ou bien $$Q_{calorimètre} = (\mu c_{eau}).\Delta T$$

Remarque : La valeur en eau du calorimètre μ est la masse d'eau qui a la même capacité calorifique que le calorimètre.

$$Q_{réaction} = -\ (\mu c_{eau}).\Delta T$$

$$Q_{réaction} = Q_v = -\ 67,1 \text{ kJ}$$

3- La quantité de chaleur dégagée à volume constant est :

$$Q_v = \Delta U = \xi.\Delta_c U^o_{(TMS,liq,298K)} = -\ 67,1 \text{ kJ.}$$

	$Si(CH_3)_4$	O_2	SiO_2	CO_2	H_2O
t = 0	0,017	n'	0	0	0
$t = t_f$	$(0,017 - \xi)$	$(n' - 8\xi)$	ξ	4ξ	6ξ

On a utilisé un excès de dioxygène, la combustion de 0,017 mole de TMS (liq) est donc complète $\longrightarrow$ $\xi = 0,017$ mol.

$$\Delta_c U^o_{(TMS,liq,298K)} = \frac{-67,1}{0,017} = -3946,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta_c H^o_{(TMS,298K)} = \Delta_c U^o_{(TMS,298K)} + RT(\Delta_r \nu)_{gaz} \quad \text{avec} \quad (\Delta_r \nu)_{gaz} = -4$$

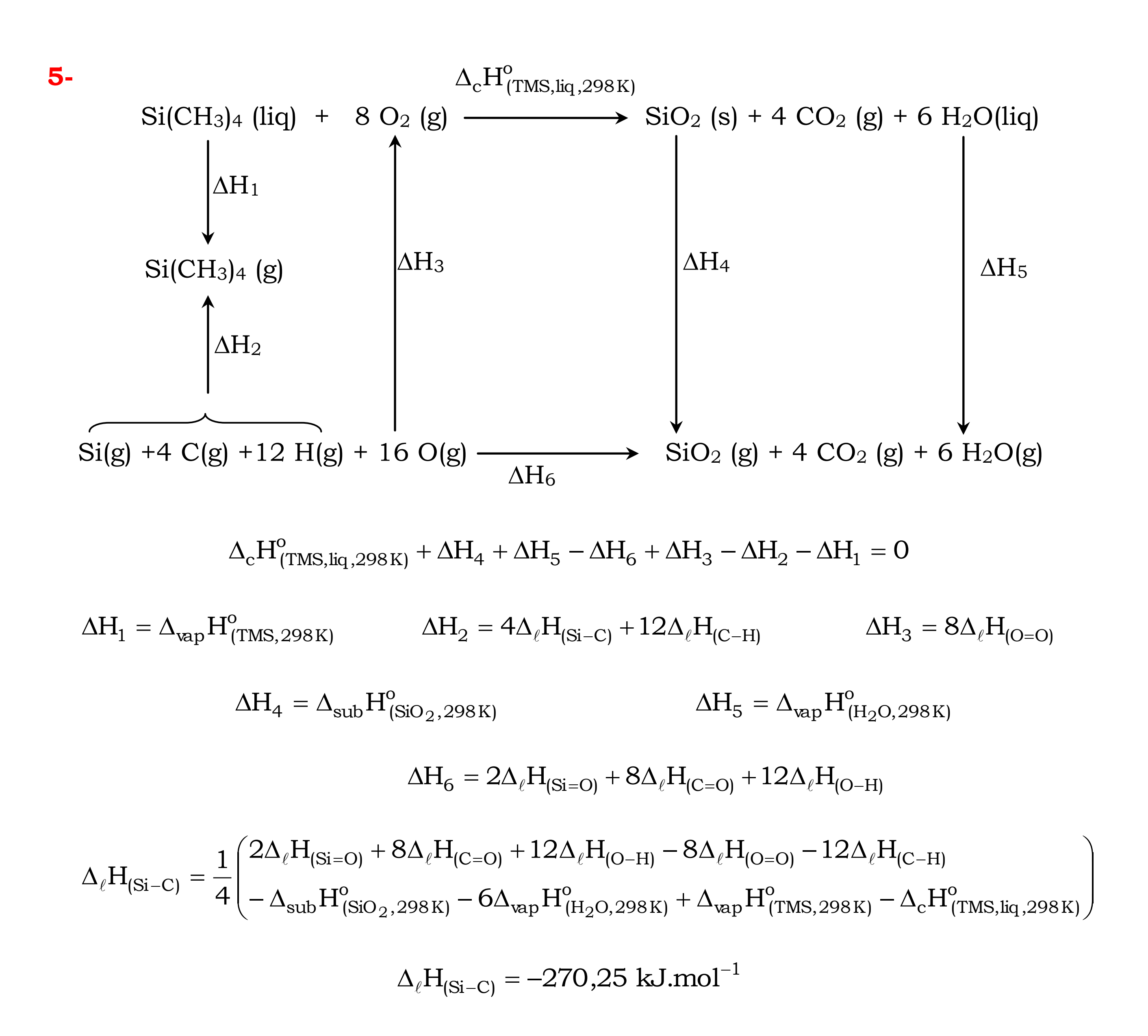
$$\Delta_c H^o_{(TMS,298K)} = -3956,73 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

4-

$$\Delta_c H^o_{(TMS,298K)} = \Delta_f H^o_{(SiO_2,s,298K)} + 4\,\Delta_f H^o_{(CO_2,g,298K)} + 6\,\Delta_f H^o_{(H_2O,liq,298K)} - 8\,\Delta_f H^o_{(O_2,g,298K)} - \Delta_f H^o_{(TMS,liq,298K)}$$

$$\Delta_f H^o_{(TMS,liq,298K)} = -241,13 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

5-



$$\Delta_c H^o_{(TMS,liq,298K)} + \Delta H_4 + \Delta H_5 - \Delta H_6 + \Delta H_3 - \Delta H_2 - \Delta H_1 = 0$$

$$\Delta H_1 = \Delta_{vap} H^o_{(TMS,298K)} \qquad \Delta H_2 = 4\Delta_\ell H_{(Si-C)} + 12\Delta_\ell H_{(C-H)} \qquad \Delta H_3 = 8\Delta_\ell H_{(O=O)}$$

$$\Delta H_4 = \Delta_{sub} H^o_{(SiO_2,298K)} \qquad \Delta H_5 = \Delta_{vap} H^o_{(H_2O,298K)}$$

$$\Delta H_6 = 2\Delta_\ell H_{(Si=O)} + 8\Delta_\ell H_{(C=O)} + 12\Delta_\ell H_{(O-H)}$$

$$\Delta_\ell H_{(Si-C)} = \frac{1}{4}\begin{pmatrix} 2\Delta_\ell H_{(Si=O)} + 8\Delta_\ell H_{(C=O)} + 12\Delta_\ell H_{(O-H)} - 8\Delta_\ell H_{(O=O)} - 12\Delta_\ell H_{(C-H)} \\ -\Delta_{sub} H^o_{(SiO_2,298K)} - 6\Delta_{vap} H^o_{(H_2O,298K)} + \Delta_{vap} H^o_{(TMS,298K)} - \Delta_c H^o_{(TMS,liq,298K)} \end{pmatrix}$$

$$\Delta_\ell H_{(Si-C)} = -270{,}25 \text{ kJ.mol}^{-1}$$